

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275272

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

C08J 3/12  
B41M 5/00  
G03G 9/087  
G03G 9/09  
// C08L101:00

(21)Application number : 2001-387356

(71)Applicant : DAINICHISEIKA COLOR &amp; CHEM MFG CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.2001

(72)Inventor : NAKAMURA MICHIEI  
TAKARADA SHIGERU  
SHIMANAKA HIROYUKI  
OSHIMA KOTARO  
TSUCHIDA SHINYA

(30)Priority

Priority number : 2001002497 Priority date : 10.01.2001 Priority country : JP

**(54) METHOD FOR FINE PARTICULATE COLORED RESIN PRODUCTION, FINE PARTICULATE COLOR RESIN AND METHOD FOR ARTICLE COLORATION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a colored fine particle useful as a colorant for an image recording material such as a developer for electrophotography, an ink for an ink-jet printing, etc., a printing ink, a powder coating or a slurry coating.

SOLUTION: This method for fine particulate colored resin is characterized in that the method has a process for uniformly dispersing or dissolving at least a coloring matter in a hot-melt resin to give a colored resin and making the colored resin into a molten state, a process for making the colored resin in the molten state into a droplet-like fine particle in a medium not to dissolve the colored resin and a process for cooling and solidifying the droplet-like fine particle.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the particle-like coloring resin characterized by to have the process which makes a melting condition the coloring resin with which it distributes or dissolves and coloring matter becomes homogeneity at least into thermofusion nature resin, the process which makes the coloring resin of this melting condition a liquid drop-like particle in the insoluble medium which does not dissolve this coloring resin, and the process which carries out cooling solidification of this liquid drop-like particle.

[Claim 2] The manufacture approach of particle-like coloring resin according to claim 1 that the melt viscosity of coloring resin is 1 – 500 Pa-s at the temperature of 80 degrees C – 180 degrees C.

[Claim 3] The manufacture approach of particle-like coloring resin according to claim 1 that the melt viscosity of coloring resin is 1 – 100 Pa-s at the temperature of 90 degrees C – 160 degrees C.

[Claim 4] The manufacture approach of particle-like coloring resin according to claim 1 that the temperature of the insoluble medium in a liquid drop-like atomization process is 80 degrees C – 200 degrees C, and the temperature of a cooling solidification process is -10-20 degrees C.

[Claim 5] The manufacture approach of particle-like coloring resin according to claim 1 that the temperature of the insoluble medium in a liquid drop-like atomization process is 100 degrees C – 160 degrees C, and the temperature of a cooling solidification process is 0-10 degrees C.

[Claim 6] melting coloring resin — an insoluble solvent — the manufacture approach of the particle-like coloring resin according to claim 1 which the inside of the body is made to distribute in the shape of an emulsion.

[Claim 7] melting coloring resin — an insoluble solvent — the manufacture approach of the regurgitation [ the inside of the inside of the body or a gas ], and the particle-like coloring resin according to claim 1 which is made to disperse or spray and is made into the shape of a particle.

[Claim 8] The manufacture approach of particle-like coloring resin according to claim 1 that thermofusion nature resin is an epoxy resin which has the polyester resin which has an aromatic series ring or an alicyclic ring, an aromatic series ring, or an alicyclic ring.

[Claim 9] The manufacture approach of particle-like coloring resin according to claim 8 that the glass transition point of polyester resin is 50 degrees C or more, and softening temperature is 100-150 degrees C.

[Claim 10] The manufacture approach of the particle-like coloring resin according to claim 8 which is the weight average molecular weight 1,000-50,000 of polyester resin.

[Claim 11] The manufacture approach of particle-like coloring resin according to claim 8 that an epoxy resin is the poly glycidyl ether mold epoxy resins or those ester derivatives of bisphenols.

[Claim 12] The manufacture approach of particle-like coloring resin according to claim 8 that the weight average molecular weight of an epoxy resin is 1,000-50,000.

[Claim 13] Coloring matter The mixture of the 27 sections of the yellow pigment: C.I. pigment yellow 128, and the phthalimidomethyl-ized JISUANTORAKINONIRU monophenyl amino-s-triazine 3 section, Red pigments : The mixture of the 27 sections of the C.I. pigment red 122, and the phthalimidomethyl-ized dimethyl Quinacridone 3 section, Blue pigment : The mixture of the 27 sections of the C.I. pigment blue 15:3, and the phthalimidomethyl-ized copper-phthalocyanine 3 section, And a black pigment: The manufacture approach of the particle-like coloring resin according to claim 1 which is at least one sort chosen from the group which consists of mixture of the 27 sections of the C.I. pigment black 6, and the phthalimidomethyl-ized copper-phthalocyanine 3 section.

[Claim 14] Particle-like coloring resin characterized by being manufactured by the approach given in any 1 term

of claims 1-13.

[Claim 15] Particle-like coloring resin according to claim 14 which is the object for image recording ingredients, an object for printing ingredients, or an object for coatings.

[Claim 16] The coloring approach of the goods characterized by coloring goods in the image recording ingredient, the printing ink, or the coating containing particle-like coloring resin according to claim 15.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention aims at offer of particle-like coloring resin useful as a coloring agent for image recording ingredients, such as a method of manufacturing particle-like coloring resin economically especially a developer for electrophotography, and ink for ink jet printing, printing ink or powder coatings, or slurry coatings by the production process rationalized in more detail for mass production method about the coloring approach of goods of having used the manufacture approach of particle-like coloring resin, particle-like coloring resin, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] The dry-developing agent for the former and electrophotography (it may only be called a developer below), After carrying out coarse grinding of the resin for developers, coloring matter, or the coloring resin that measures, mixes and kneads internal agents, such as an electric charge control agent, further, is made to dissolve or distribute the above-mentioned component in resin, and is obtained by a crusher etc., it is pulverized using pulverizers, such as a jet mill, and it is manufactured by the so-called crushing corning method which cuts coarse grain and fines with a pneumatic elutriation machine.

[0003] In the above-mentioned manufacture approach, production processes, such as mixing in grinding of resin, measuring of the ingredient for every batch, a tumbler, a HENSHIRU mixer, etc., are JP,11-49864,A, resin is supply to an extruding press machine, coloring matter is supply to an extruding press machine via an automatic metering installation, and it is propose that it can improve by kneading coloring matter and the resin of a melting condition in an extruding press machine.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the above-mentioned crushing granulation approach has the difficulty that manufacture machines, such as pulverizers, such as a jet mill to be used, and a pneumatic elutriation machine, are very expensive. Moreover, a developer came to be used in various environments by the spread of office automation devices, and modification of manufacture conditions and management of stricter manufacture conditions have been needed corresponding to the shift to detailed-izing of the grain size of a developer from the request to elevated-temperature-izing of the glass transition point of resin, and highly-minute-izing of image quality etc. corresponding to them for the improvement in shelf life of developers, such as blocking preventive measures.

[0005] Therefore, it is small in control of the input to the grinder of a need component, and the particle size of a product, and it is becoming difficult to manufacture a target product, such as to bring about the fall of productivity, cheaply efficiently from the need of narrowing width of face of particle size distribution. Furthermore, when it was not able to respond with a facility of existing [ those manufacture conditions ], also economically, there was a problem — modification to a new manufacture machine and installation are also needed. moreover, crushing [ indeterminate form particle /of the developer by the crushing corning method ] — it was granular and distribution of surface charge was also uneven, and compared with the globular form-like developer by a suspension-polymerization method etc., a lot of residual fines with the inadequate engine performance as a developer were also generated, and were uneconomical.

[0006] This trouble can solve this invention persons, they can mass-produce, and are economical and rational approaches. As a result of a configuration's advancing examination wholeheartedly that a set and description should develop the manufacture approach of homogeneous particle-like coloring resin, make coloring resin liquid drop-like in an insoluble medium in the state of melting, and succeedingly a drop by cooling and solidifying it

found out that spherical particle-like coloring resin was obtained by atomizing coloring resin, and subsequently filtering, washing and drying. Moreover, this approach found out being able to mass-produce homogeneous spherical particle-like coloring resin (for example, dry-developing agent for electrophotography) at the rationalized production process, and excelling in it also economically, without needing the various above-mentioned conventional pulverizing and the above-mentioned classification process. this invention persons came to complete this invention, as a result of repeating examination further based on this knowledge for the purpose of offer of particle-like coloring resin, especially the developer for electrophotography. In addition, in this invention, "an insoluble solvent object" or "an insoluble medium" means the liquid or gas which does not dissolve coloring resin substantially.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Namely, the process to which this invention makes a melting condition the coloring resin with which it distributes or dissolves and coloring matter becomes homogeneity at least into thermofusion nature resin (binder resin), The process which makes the coloring resin of this melting condition a liquid drop-like particle in the insoluble medium which does not dissolve this coloring resin, And the coloring approach of the goods using the manufacture approach of the particle-like coloring resin (it may only be called a "coloring particle" below) characterized by having the process which carries out cooling solidification of this liquid drop-like particle, a coloring particle, and it is offered.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Next, the gestalt of desirable operation is mentioned and this invention is explained in more detail. The coloring resin in this invention turns into well-known resin especially used as an image recording ingredient or powder coatings, or an object for slurry coatings from coloring matter at least conventionally. The resin is thermofusion nature resin and the coloring resin in this invention makes coloring matter or a pan distribute or come to dissolve internal agents, such as an electric charge control agent, a wax, a cross linking agent, light stabilizer, and an ultraviolet ray absorbent, in homogeneity at this in more detail. Below, coloring matter or coloring matter, an internal agent, etc. are named coloring matter generically.

[0009] It is the descriptions about the coloring resin of a melting condition a liquid drop-like particle, nothing, and to make it cool and solidify subsequently in an insoluble medium, and the method of atomizing coloring resin in this invention is the atomization approach which makes indispensable neither a crushing process like the conventional technique, nor a classification process. As such an approach, the following approaches are mentioned, for example.

(1) Inside of the body, cool after making the shape of a liquid drop-like particle carry out emulsion distribution. the coloring resin of a melting condition — an insoluble solvent — How (the "emulsion atomizing method" is called below.) to solidify the coloring particle of a melting condition How to carry out cooling solidification of the regurgitation and the particle-like drop which was made to disperse or spray and was generated into the inactive solvent object cooled in the coloring resin of (2) melting condition, or a gas (the "scattering cooling atomizing method" is called below.) And the approach which combined the above-mentioned all directions method is mentioned.

[0010] At the process which makes a drop the fused coloring resin, it is required to make melting coloring resin into hypoviscosity as much as possible. Are the temperature of the range which resin does not decompose for that purpose, and it is more desirable than the softening temperature of resin to make temperature high further and to dissolve the crystal of resin completely. Moreover, in order to make it cool and solidify, without uniting the particle-like drop generated at the cooling solidification process, it is desirable to cool at low temperature as much as possible. For example, to a drop chemically-modified [ of coloring resin ] degree, about 80 degrees C - 200 degrees C of temperature of an insoluble medium are preferably made into about 100 degrees C - 160 degrees C, and it is [ about ] at a solidification process. -10 degrees C - 20 degrees C are preferably made into about 0 degree C - 10 degrees C.

[0011] in case coloring resin is made into a drop, in order to prevent fusion of the generated drop — an insoluble solvent — it is also desirable to add colloidal silica, mineral, macromolecule protective colloid, etc. as a fusion inhibitor inside of the body. Moreover, although the generated coloring particle is filtered, washed and dried, when a big and rough particle and the condensed particle generate in a production process if needed, it is also desirable to separate and remove a big and rough particle and fines, using an automatic screen machine, a classifier, etc. in to use a crusher, a grinder, etc., in order to break them \*\*\*. Drop-izing of the coloring resin which the above fused, solidification, crushing, a classification, etc. are applied common also to the approach described below. Similarly, melting of coloring resin may be under ordinary pressure, or may be under

pressurization.

[0012] The insoluble solvent object used by the above-mentioned all directions method is the poor solvent or the insoluble solvent which does not dissolve coloring resin substantially. Specifically as a desirable example, especially with a solvent object For example, ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, Glycols, such as dipropylene glycol, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol Those monochrome and the dialkyl ether, monochrome, and dicarboxylic acid ester, Derivatives, such as monoalkyl ether monocarboxylic acid ester; A glycerol, Diglycerol and polyglycerin; silicone oil; Mineral turpentine, Kerosine, a paraffin oil, and "Isopar" (exon chemistry company make), a "shell SOL" (product made from shell JAPAN), The hydrocarbon system solvents of trade names, such as "high ZORU" (the Nippon Oil chemistry company make); the mixed medium of water, such as higher-fatty-acid ester, higher-fatty-acid triglyceride, vegetable oil; water; water-alcohol, a water-ketone, and water-glycol ether, and a water-soluble organic solvent etc. is mentioned. The air which, on the other hand, mixed the cooling gas by the air, the liquid nitrogen, or dry ice cooled with the air, the water, or the refrigerant of ordinary temperature as a gas medium, and was cooled is mentioned.

[0013] The above-mentioned all directions method is explained below at a detail. The following modes are mentioned as an "emulsion atomizing method" of (1).

(a) How to make it distribute in the shape of a liquid drop-like particle, to cool and solidify, and to atomize the coloring resin of a melting condition by high-speed stirring or impulse force in an insoluble liquid medium. By this approach, powerful shearing stress is given, and coloring resin is destroyed and distributed. As equipment, the emulsifier currently used from the former is mentioned like a high-speed stirring emulsifier, a high-pressure collision emulsifier, a proof-pressure high-speed agitator, an extruder, etc.

[0014] Since the rotational frequency of the impeller in these equipments cannot change according to situations, such as melt viscosity of the particle size required of the coloring particle obtained, and coloring resin, and viscosity of an insoluble solvent object, and cannot generally be specified, preliminary examination is required for it each time. For example, when the particle size required of a coloring particle is 7 micrometers - 10 micrometers, as for a rotational frequency, it is desirable [ checking the particle size of the coloring particle which it is followed as a guide, are an optical microscope and a particle-size-distribution measuring instrument, and generated about 7,000 to 15,000 rpm preferably about 6,000 to 20,000 rpm ] to advance distributed processing.

[0015] (b) How to make breathe out the coloring resin of a melting condition in an insoluble medium through the pore of a porous body, make distribute it in the shape of a liquid drop-like particle, and cool and solidify. Various kinds of porous membrane which has opening which can prepare the particle of particle size to wish as a porous body used by this approach is used. As the physical properties, reinforcement, and chemical robustness of the quality of the material of porous membrane, at the time of manufacture, it deforms under the heating conditions in ordinary pressure or pressurization, or does not damage, and it is chemically stable also to the insoluble solvent object used or the fused coloring resin, and it is required to be the inactive quality of the material.

Specifically, the porosity stainless steel film, the porosity brass film, the wire gauze made from stainless steel, the wire gauze made from brass, the porous glass film, milt porous glass, porous ceramics, etc. are mentioned.

[0016] Although especially the magnitude of opening of porous membrane is not restricted but it is dependent on the melt viscosity of coloring resin, a regurgitation rate, the viscosity of an insoluble solvent object, etc., since the drop particle of the melt of coloring resin becomes larger than the aperture of opening of porous membrane generally, what has opening a little smaller than the particle size required of a coloring particle is used.  $1/2 - 1/5$  of the particle size of the coloring particle from which the magnitude of opening is obtained — they are  $1/\text{magnitude of the } 3 - 1/4\text{th place}$  preferably. [ for example, ] When mean particle diameter of the coloring particle obtained is set to 7-10 micrometers, the aperture of about 1.5-3 micrometers is desirable. under the present circumstances, the approach of using the high-speed stirring emulsifier which was alike and equipped the surroundings of a rotary wing with the cylinder made from porous stainless steel by concomitant use with the above-mentioned approach of (a) — rough emulsification distribution may be beforehand carried out using a high-speed stirring emulsifier or a high-pressure impact emulsifier.

[0017] (c) How to convert the dispersion liquid of the aqueous phase /oil phase mold into opposition, make distribute a liquid drop-like particle in an insoluble medium(water), and cool and solidify by preparing the dispersion liquid of the aqueous phase /oil phase mold (W/O) which distributed the insoluble solvent object (water) liquid drop-like, and supplying an insoluble solvent object(water) further into the coloring resin of a melting condition. By this approach, an oil Nakamizu drop (W/O) mold emulsion is prepared first, water is further supplied to this emulsion, and it is made a water middle oil drop (O/W) mold emulsion. As equipment used for

this approach, a high-speed stirring emulsifier, an extruder, etc. in the above (a) are mentioned.

[0018] The following mode is mentioned as a "scattering cooling atomizing method" of the above (2).

(a) How to make [ use regurgitation equipment similar to the discharge part of the head of a thermofusion type ink jet printer, and ] breathe out in the insoluble medium which cooled the drop which breathed out melting resin from the nozzle according to an operation of generating of a pressure, electric force, magnetic force, or gas etc., and made the coloring resin of a melting condition detailed, solidify and atomize. By this approach, the nozzle head using the pulsation by operation of a piezoelectric device is used, for example. As a cooled insoluble medium, a cooling gas or the above-mentioned insoluble solvent object from air, nitrogen gas, and dry ice etc. is used.

[0019] (b) How to use a manufacturing installation similar to spray cooling granulator. Supply the coloring resin of a melting condition to injection nozzles, such as a rotating-disk type, and a pressure nozzle type, a two fluid nozzle type, put it in this approach to the disk which carries out high-speed rotation directly or further, make a drop detailed further, it is made to disperse or spray into the cooled insoluble medium, and a liquid drop-like particle is cooled and solidified. As a cooled insoluble medium, the same cooling gas as the above (a) and an insoluble solvent object are used.

[0020] In the "emulsion atomizing method" of the above (1), and the "scattering cooling atomizing method" of the above (2), in order to lower the viscosity of the coloring resin of a melting condition, or since it makes it easy to make a drop small, the solvent of the high-boiling point of having compatibility on an insoluble solvent object can also be added. The solvent which dissolves coloring resin is sufficient as this high boiler, and an insoluble solvent is sufficient as it. It becomes multistage emulsion-ization by the approach of the above (1) to use an insoluble solvent object.

[0021] The coloring particle obtained by the above-mentioned all directions method is the relation of the surface tension of the melting drop of the coloring resin in an insoluble medium, and it becomes ellipse ball-like and it has homogeneity and a uniform configuration comparatively from particle size being spherical or controllable on prior conditioning and a process. Therefore, in the application of the developer for electrophotography, powder coatings, etc., the property as electrical properties and image recording ingredients, such as the electrification nature, or a coating is excellent in the coloring particle obtained by the approach of this invention compared with the thing using the variant particle in which the conventional technique carried out crushing granulation.

[0022] As thermofusion nature resin used by this invention, the condensation-polymerization system resin currently used for the various applications like the above from the former, addition polymerization system resin, and those mixture are used. By the crystallinity by the hydrocarbon ring, even if the condensation-polymerization system resin which has especially a hydrocarbon ring is low molecular weight comparatively, it shows a high glass transition point, and since it is low molecular weight comparatively, melt viscosity is also low and is very desirable resin.

[0023] Especially as condensation-polymerization system resin which has the above-mentioned high glass transition point and low melt viscosity, polyester resin, an epoxy resin, etc. which have hydrocarbon rings, such as alicyclic rings, such as aromatic series rings, such as the benzene ring and a naphthalene ring, and a cyclohexane ring, are mentioned as desirable resin. The polyester resin which has an aromatic series ring or an alicyclic ring is polyester resin obtained considering the dicarboxylic acid which has the diols which have those rings, and/or those rings as a main raw material.

[0024] As diol which has an aromatic series ring or an alicyclic ring, alkylene (C2-C4) oxide addition product [ of bisphenols, such as bisphenol A, Bisphenol F, and Bisphenol S ], those hydrogenation objects, para xylene glycol, screw (hydroxy ethoxy) benzene, 1, 4-cyclohexane diol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol etc. is mentioned, for example.

[0025] Moreover, as dicarboxylic acid which has an aromatic series ring or an alicyclic ring, those low-grade alkyl ester, such as a terephthalic acid, isophthalic acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, a cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid, and a methyl NAJIKKU acid, acid halide, an acid anhydride, etc. are mentioned, for example.

[0026] as the aliphatic series diol which can be used with the dicarboxylic acid which a maleic acid, a fumaric acid, an adipic acid, a sebacic acid, an azelaic acid, etc. are mentioned, and has an aromatic series ring or an alicyclic ring, for example as aliphatic series dicarboxylic acid which can be used with the diol which has these aromatic series rings or an alicyclic ring — ethylene glycol, propylene glycol, and a butylene glycol — it passes and a xylene glycol, neopentyl glycol, a diethylene glycol, dipropylene glycol, etc. are mentioned.

[0027] Especially preferably, a glass transition point is 100-130 degrees C preferably, and is [ about 50 degrees



C or more of 50–65 degrees C and about 100–150 degrees C of softening temperatures of the polyester resin which has these aromatic series rings or an alicyclic ring ] solid resin in the ordinary temperature of the Sharp melt nature with narrow melting temperature width of face. moreover, the desirable weight average molecular weight of resin — about 1,000–50,000 — it is 3,000–10,000 preferably.

[0028] As an epoxy resin, the poly glycidyl ether mold epoxy resins of bisphenols, such as bisphenol A, Bisphenol F, and Bisphenol S, those ester derivatives, etc. are mentioned, for example. the desirable weight average molecular weight of an epoxy resin — about 1,000–50,000 — it is 3,000–10,000 preferably.

[0029] As addition polymerization system resin, it is a high glass transition point and the polymer (\*\*) of low molecular weight is mentioned comparatively. For example, a styrene-(meta) acrylic ester copolymer, a styrene-maleate copolymer, a methacrylic ester copolymer, a methacrylic ester-acrylic ester copolymer, a styrene-butadiene copolymer, etc. are mentioned. The comparatively low copolymer of the average molecular weight currently used for the crushing-classifying method in manufacture of the conventional dry-developing agent as these addition polymerization system resin is used. In addition, as for the property of a suspension-polymerization method to addition polymerization system resin, molecular weight becomes high although there is the so-called polymerization method toner using the suspension-polymerization method as a conventional spherical dry-developing agent which used addition polymerization system resin.

[0030] In the manufacture approach of the coloring particle of above-mentioned this invention, it is important to have the melt viscosity condition, i.e., melt viscosity, that coloring resin fuses and it is suitable for each atomization approach. Although a numeric value may change with measuring methods, the melt viscosity of the resin used for coloring resin and it in this invention JIS which is the approach of measuring a melting property by flowing down of the thermofusion resin in a capillary tube Based on K7199 "the flowing characteristic test method by the capillary tube rheometer of thermoplastics", a design and manufactured "KYAPI log rough 1C" (made in an Oriental energy machine factory) are used. It is the melt viscosity (Pa-s) measured by the following Measuring condition.

キャピラリー： 径 (D) 1.0mm 長さ (L) 10.0mm  $L/D = 10$

バレル： 径 9.55mm

滞留時間： 3分間

[0031] the extrusion rate (piston speed) in KYAPI log rough 1C — and relation with the drawn shear rate was shown in Table 1.

表 1 粘度計の押出速度とずり速度の関係

| 押出速度<br>(mm/min) | ずり速度<br>( $\text{s e c}^{-1}$ ) | 押出速度<br>(mm/min) | ずり速度<br>( $\text{s e c}^{-1}$ ) |
|------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|
| 10               | 122                             | 100              | 1216                            |
| 20               | 243                             | 200              | 2432                            |
| 50               | 608                             | 500              | 6080                            |

[0032] In this invention, the weight average molecular weight (Mw) and the thermal property (the glass transition point Tg and melting point Tm) of polystyrene conversion by the monomer and the GPC method of thermofusion nature polyester resin (R-1 to R-6) as an example of resin which are used for the dry-developing agents for electrophotography were shown in Table 2.

[0033]

表 2 樹脂の組成と性質

| 樹脂  | 樹脂の単量体成分        |                 | 樹脂の性質  |        |        |
|-----|-----------------|-----------------|--------|--------|--------|
|     | ジカルボン酸成分        | ジオール成分          | Mw (万) | Tg (℃) | Tm (℃) |
| R-1 | テレフタル酸          | BPA-EO          | 1.2    | 60     | 100    |
| R-2 | テレフタル酸          | BPA-PO          | 0.6    | 55     | 100    |
| R-3 | テレフタル酸<br>/フマル酸 | BPA-PO          | 1.3    | 46     | 92     |
| R-4 | テレフタル酸          | BPA-EO<br>/CHDM | 1.4    | 64     | 108    |
| R-5 | フマル酸            | BPA-PO          | 2.5    | 55     | 104    |
| R-6 | テレフタル酸          | BPA-PO          | 2.7    | 64     | 115    |

[0034] (Note)

BPA-EO: Bisphenol A-ethylene-oxide addition-product BPA-PO: Bisphenol A - The melting point measured with the glass transition point Tm differential-scanning-calorimetry equipment measured with propylene oxide addition product CHDM cyclohexane dimethanol Mw weight-average-molecular-weight Tg differential-scanning-calorimetry equipment [0035] In order to see the presentation of resin, and the relation between resin physical properties and melting temperature, the 120 degrees C - 160 degrees C melt viscosity of the above-mentioned thermofusion nature polyester resin (R-1 to R-6) measured, and the result was shown in the following table 3.

[0036]

表 3 樹脂の溶融温度と溶融粘度の関係

| 樹脂  | 押出速度<br>(mm/min) | 溶 融 温 度 (℃)    |     |     |     |     |
|-----|------------------|----------------|-----|-----|-----|-----|
|     |                  | 120            | 130 | 140 | 150 | 160 |
|     |                  | 溶 融 粘 度 (Pa・s) |     |     |     |     |
| R-1 | 20               | 153            | 20  | 7   | 4   | 5   |
| R-2 | 50               | 2              | 2   | —   | —   | —   |
| R-3 | 20               | 20             | 40  | —   | 3   | —   |
| R-4 | 10               | 21             | 21  | 21  | 15  | 4   |
| R-5 | 50               | 186            | 77  | 35  | 7   | 4   |
| R-6 | 10               | 322            | 160 | 40  | 8   | 6   |

[0037] From the above-mentioned measurement data, temperature conditions influence the melt viscosity of resin most greatly, and melt needs temperature higher than it at the low temperature near the minimum of melting temperature to give [ to show unusual viscosity, while being hyperviscosity, and ] normal melt viscosity. Melt viscosity falls remarkably and is stabilized as temperature is raised.

[0038] If the effect of the description of resin, physical properties, etc. by molecular weight is seen, the resin with low average molecular weight will be fused at low temperature. Viscosity stabilizes the low resin of softening temperature low at lower temperature. At high temperature, the glass transition point has influenced viscosity greatly. High temperature is required for the high resin of a glass transition point by lowering melt viscosity.

[0039] Moreover, although the melt viscosity of coloring resin is greatly dependent on the melt viscosity in the temperature of resin, it is influenced by a pigment, an electric charge control agent, etc. which are added, and numeric values differ for every coloring resin. Therefore, in atomizing coloring resin, by "KYAPI log rough 1C" which prepared coloring resin, for example, was described above, melting temperature and an extrusion rate are changed and melt viscosity is measured. Although melt viscosity changes also with atomization approaches and it cannot generally specify, as melt viscosity, it is desirable to atomize according to the approach which described above the coloring resin which determined temperature which goes into the viscosity range of 1 - 100 Pa-s preferably, and was fused on the temperature condition about one to 500 Pa-s. As temperature conditions, about 80 degrees C - 180 degrees C are 90 degrees C - 160 degrees C preferably, for example.

[0040] Although coloring resin is manufactured by adding coloring matter to the above-mentioned resin,

especially the manufacture approach is not limited. For example, the manufacture approach which supplies coloring matter to an extruding press machine via an automatic metering installation on the other hand, and kneads coloring matter and the resin of a melting condition in an extruding press machine is mentioned by supplying the resin proposed by JP,11-49864,A to an extruding press machine.

[0041] Moreover, in the case of the resin by condensation-polymerization reactions, such as polyester resin, resin can use especially the manufacture approach which is proposed by JP,11-46894,A and which was rationalized. By this approach, coloring matter is dissolved or distributed all over each phase of resin composition, i.e., a raw material component, in the resin which is in the melting condition after polymerization termination in the resin under polymerization reaction, or the resin of the melting condition taken out from the reaction vessel. When a polymerization reaction is the middle, a reaction is advanced further and a polymerization is completed. The coloring resin obtained by these approaches can be atomized in an insoluble medium by approach which was succeedingly described above.

[0042] The method of supplying the polyester resin after a condensation-polymerization reaction to an extruding press machine via an automatic metering installation in the state of fines with a melting condition especially as the manufacture approach of the coloring particle in this invention, supplying coloring matter to an extruding press machine via an automatic metering installation, and carrying out internal [ of the coloring matter ] into resin is desirable. Then, it is rational and most economical on a production process to atomize the obtained coloring resin in the aforementioned insoluble medium.

[0043] The coloring matter used for this invention contains internal agents, such as an electric charge control agent, a ferromagnetic ingredient, waxes, a cross linking agent, light stabilizer, and an ultraviolet ray absorbent, in addition to coloring matter. Especially these classes and amount used are not limited. The coloring matter chosen from a chromatic color or a black oil color, dispersed dye, an organic pigment, a carbon black pigment and the inorganic pigment, the detailed ferromagnetism ingredient, the white organic pigment, and the inorganic pigment as coloring matter is mentioned. For example, inorganic pigments, such as organic pigments, such as an azo pigment, the amount azo pigment of giant molecules, the azo pigment containing an azomethine radical, an azomethine pigment, the Anthraquinone pigment, a phthalocyanine pigment, a peri non perylene pigment, an indigo thioindigo pigment, a dioxazine pigment, a quinacridone pigment, an isoindolinone pigment, an iso indoline pigment, a diketo pyrrolo pyrrole pigment, a kino FUTARON pigment, a metal complex pigment, and an aniline black system, an iron oxide pigment, a multiple oxide pigment, and a titanium oxide pigment, etc. are mentioned.

[0044] Moreover, as an electric charge control agent of the internal agent in an electrophotography developer, a salicylic-acid metal complex, an azo dye metal complex, a cation compound, etc. are mentioned, for example. Moreover, as a ferromagnetic ingredient, the conventionally well-known detailed ferromagnetism ingredient chosen from a magnetic oxide of iron, a magnetic metal, etc. of black, brown, or dark reddish-brown is mentioned, for example. As waxes, waxes with conventionally well-known; paraffin wax; polyethylene oligomer, such as the palmitic-acid stearyl of a higher-fatty-acid ester system, stearin acid stearyl, behenic acid behenyl, stearin acid behenyl, behenic acid stearyl, and hydroxy stearin acid glyceride, ethylene copolymer oligomer, polypropylene oligomer, etc. are mentioned. Moreover, as an internal agent used in the application of powder coatings etc., a cross linking agent, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a plasticizer, etc. are mentioned.

[0045] moreover, when using it, looking said coloring resin like [ manufacture of a dry-developing agent ], an electrification control agent, a plasticizer, waxes, and/or a ferromagnetic ingredient are added by the need with coloring matter etc. Content in resin, such as internal agents, such as coloring matter and an electric charge control agent, is the same as that of the case of a well-known developer conventionally. For example, when coloring matter etc. is a pigment, the resin of the content of a pigment is about 2 - 8 % of the weight preferably about one to 20% of the weight, and the resin of the content of an electric charge control agent is about 2 - 6 % of the weight preferably about one to 10% of the weight, and the content of waxes is about 5 - 15% preferably 3 - 20% of abbreviation of resin.

[0046] Moreover, internal agents, such as an electric charge control agent, can be used for the coloring matter or the pan added in resin as a high concentration article (masterbatch) like the above. For example, the approach of using it into said polyester resin or this resin, and the resin that dissolves easily in the form of the masterbatch dissolved or distributed minutely, i.e., a high concentration pigment resin constituent, and a high concentration electric charge control agent resin constituent is also very desirable. The content of the coloring matter in a masterbatch is about 20 - 50 % of the weight preferably about ten to 70% of the weight.

[0047] Moreover, when a dry-developing agent or powder coatings etc. from which the melt viscosity of the

resin used by this invention was obtained according to the low thing using the coloring particle forms an image and a paint film in base materials, such as metal plates, such as paper, a film, iron, aluminum, and magnesium, and a moldings, the property which was [ nature /of fixable /outstanding /the outstanding color enhancement, clear nature, and a paint film /smooth ] excellent is demonstrated.

[0048] The coloring particle of this invention is useful in the conventionally well-known coloring application which uses a coloring particle, and as described above, it is used for coloring of the goods by approaches, such as image recording using each as coloring agents, such as image recording ingredients, such as a dry-developing agent for electrophotography, and ink for ink jet printing, printing ink, electrostatic powder coatings, fluidized-bed-dip-coating powder coatings, and a slurry paste coating, printing, and paint.

[0049]

[Example] Next, an example is given and this invention is explained concretely. In addition, there are weight criteria with the "section" in a sentence, or "%"

[0050] the pigment indicated to be the particle 70 section of the polyester resin (resin R-1) obtained by the approach of the manufacture following of an example 1 [1] pigment and the high concentration article (masterbatch) of an electric charge control agent to the following, a pigment derivative, or an electric charge control agent — a high-speed mixer — after preliminary mixing and a twin screw extruder — enough — kneading — cooling — and crushing was carried out and the masterbatch of a pigment and an electric charge control agent was prepared, respectively.

[0051] the bisphenol mold polyester resin which the resin R-1 used above is an equimolar ratio about a terephthalic acid and the propylene oxide addition product (hydroxyl value: 321) of bisphenol A, and obtained by performing a condensation-polymerization reaction, using tetrabutyl titanate as a condensation catalyst — it is — the property of resin — said table 2 — moreover, the melt viscosity of the resin in each melting temperature was shown in said table 3.

[0052] In addition, the pigment and pigment derivative, or electric charge control agent used above is as follows.

— Yellow pigment : mixture of the 27 sections of the C.I. pigment yellow 128, and the phthalimidomethyl-ized JISUANTORAKINONIRU monophenyl amino-s-triazine 3 section.

— Red pigments : mixture of the 27 sections of the C.I. pigment red 122, and the phthalimidomethyl-ized dimethyl Quinacridone 3 section.

— Blue pigment : mixture of the 27 sections of the C.I. pigment blue 153, and the phthalimidomethyl-ized copper-phthalocyanine 3 section.

— Black pigment : mixture of the 27 sections of the C.I. pigment black 6, and the phthalimidomethyl-ized copper-phthalocyanine 3 section.

— Electric charge control agent : the chromium complex salt system negative electric charge control agent 30 sections.

[0053] [2] Adjust beforehand so that it may become the rate which shows the amount of supply of the resin in the automatic metering installation of the manufacture 2 shaft extruding press machine of coloring resin, and the amount of supply of said masterbatch to the automatic metering installation of the side feeder prepared in the middle of the cylinder of this extruding press machine in the following table 4. Polyester resin (resin R-1) was supplied to the hopper of a 2 shaft extruding press machine through the automatic metering installation, with the above-mentioned automatic metering installation, automatic constant feeding of the grinding article of the above-mentioned masterbatch was carried out, respectively, impregnation addition was carried out into the cylinder of an extruding press machine, and such grinding articles were kneaded with the polyester resin of a melting condition in the extruder. Subsequently, after having made each coloring resin into the shape of a thin film, taking it out and cooling, crushing was carried out to the shape of a flake.

[0054]

表 4 着色樹脂製造の配合処方

| 配 合 処 方 (部)  | 着色樹脂 |      |      |      |
|--------------|------|------|------|------|
|              | 黄色   | 赤色   | 青色   | 黒色   |
| 樹脂 R-1       | 76.7 | 72.4 | 78.3 | 72.4 |
| 黄色マスターバッチ    | 14.0 | —    | —    | —    |
| 赤色マスターバッチ    | —    | 18.3 | —    | —    |
| 青色マスターバッチ    | —    | —    | 12.4 | —    |
| 黒色マスターバッチ    | —    | —    | —    | 18.3 |
| 荷電制御剤マスターバッチ | 9.3  | 9.3  | 9.3  | 9.3  |
| 現像剤で現像した色    | 黄色   | 赤色   | 青色   | 黒色   |

[0055] The melt viscosity of the obtained yellow, red, and each blue and black coloring resin was shown in the following table 5. The extrusion rate of front Naka is an extrusion rate of a viscometer (KYAPI log rough 1C). 130 degrees C showed the hypoviscosity by which melt viscosity did not become completely low but was stabilized at about 140 degrees C - 150 degrees C, respectively.

[0056]

表 5 着色樹脂の熔融温度と熔融粘度の関係

| 着色樹脂 | 押出速度<br>(mm/min) | 溶 融 粘 度 (Pa・s) |      |      |
|------|------------------|----------------|------|------|
|      |                  | 130℃           | 140℃ | 150℃ |
| 黄色樹脂 | 50               | 85             | 40   | 19   |
|      | 100              | 77             | 37   | 18   |
|      | 200              | 69             | 33   | 17   |
|      | 500              | 53             | 28   | 15   |
| 赤色樹脂 | 50               | 96             | 41   | —    |
|      | 100              | 87             | 39   | —    |
|      | 200              | 77             | 37   | —    |
|      | 500              | 57             | 31   | —    |
| 青色樹脂 | 50               | 80             | 36   | —    |
|      | 100              | 73             | 34   | —    |
|      | 200              | 66             | 31   | —    |
|      | 500              | 51             | 26   | —    |
| 黒色樹脂 | 50               | 123            | 53   | 37   |
|      | 100              | 239            | 55   | 34   |
|      | 200              | 92             | 49   | 30   |
|      | 500              | 67             | —    | —    |

[0057] [3] Manufacture of a coloring particle (electrophotography dry-developing agent) "the emulsion atomizing method"

(1) The temperature of the ethylene glycol which is a solvent object was set as 150 degrees C from the measurement result of the melt viscosity in each melting temperature of the coloring resin which selected ethylene glycol as an insoluble solvent object for atomizing blue electrophotography dry-developing agent coloring resin, and was shown in Table 5. The ethylene glycol 300 section and the ethylene glycol dispersion-liquid 100 section of 20% silica were taught into the stainless steel container equipped with heating apparatus and an agitator, and it was made to stir and distribute.

[0058] There, the blue resin-flake 500 section obtained above is added, after stirring and distribution, it heated at about 150 degrees C there, and melting of the coloring resin flake was carried out. On the other hand, the ethylene glycol 100 section and the ethylene glycol dispersion-liquid 100 section of 20% silica were put into the stainless steel container equipped with heating apparatus and a high-speed agitator, and it heated at 150 degrees C, and considered as the outside bath.

[0059] The ethylene glycol dispersion liquid of the melting blue resin prepared above were poured into the bath outside under high-speed stirring through the glassiness system porosity plate whose average aperture is 2.7 micrometers under pressurization. Melting blue resin became a liquid drop-like particle with the above-mentioned porosity plate, and it distributed to the outside bath. Continuing high-speed stirring of an outside bath, suitably, the condition of atomization was observed under the microscope, and the outside bath was cooled, after checking that the particle size of the particle of \*\*\*\*\* had been set to 5-10 micrometers. After temperature fell to the room temperature, it rinsed enough, and it dried and the blue particle of a \*\* exception and spherical homogeneous this invention whose mean particle diameter is about 8 micrometers was obtained for the solidified blue particle.

[0060] To this particle, colloidal silica was added as a plasticizer according to the conventional method, it mixed with the magnetic iron powder of a carrier to it, and the blue electrophotography dry-developing agent was obtained to it. When the copying machine for negative electric charge 2 component color development copied using this, the clear blue image was obtained.

[0061] (2) According to red, yellow, and the method of atomizing the blue resin of the black electrophotography dry-developing agent above, red, yellow, and the spherical homogeneous particle of black resin were obtained. When the electrophotography dry-developing agent of these colors was produced like the above and the copying machine for negative electric charge 2 component color development copied using these each, clear red, yellow, and a black image were obtained.

[0062] Subsequently, when the copying machine for negative electric charge 2 component full color color development copied using the blue electrophotography dry-developing agent obtained by (1) and the above-mentioned red, yellow, and a black electrophotography dry-developing agent, clear 4 color full color image was obtained.

[0063] When it replaced with the resin R-2 to R-6 which showed the resin R-1 of a combination formula of said table 4 in Table 2, the electrophotography dry-developing agent using the coloring particle of four colors was produced like above-mentioned [1]-[3] and the full color copy was performed like the above, clear 4 color full color image was obtained.

[0064] Manufacture of an example 2[1] coloring particle (electrophotography dry-developing agent) "the scattering cooling atomizing method"

The melting resin regurgitation mold particle granulating machine which was made similar to the discharge part of the head of a thermofusion ink jet printer, and carried the heating discharge head of the mold on demand using a piezoelectric device was prepared. It prepared so that it might become 150 degrees C about the discharge temperature of a heating discharge head, and the cold blast cooled at 5 degrees C as a cooling medium to the coloring particle set up and breathed out might be circulated.

[0065] The yellow obtained in the example 1 [2], red, and blue and black coloring resin were heated at 150 degrees C, respectively, and the discharge head of the above-mentioned granulating machine was filled up. The electrical potential difference which drives a piezo-electric element was applied, and continuation regurgitation scattering was performed. The spherical homogeneous yellow to which the particle size whose mean particle diameter is about 7 micrometers, respectively was equal, red, and a blue and black coloring particle were obtained. According to the conventional method, colloidal silica was added as a plasticizer, it mixed with the magnetic iron powder of a carrier, and the dry-developing agent was prepared.

[0066] The above-mentioned developer was made into the electrophotography dry-developing agent, the copying machine for negative electric charge 2 component full color developers copied, and respectively clear yellow, red, the blue and black image, and clear 4 color full color image were obtained.

[0067] Moreover, the coloring particle (electrophotography dry-developing agent) was manufactured using the resin R-2 to R-6 which replaced with the resin R-1 used in the example 1 [2] like the above, and was shown in Table 2. Respectively clear monochrome and 4 color full color image were obtained using these developers with the copying machine for negative electric charge 2 component full color developers.

[0068] In the combination formula of each color of the coloring resin manufacture shown in Table 4 of the manufacture example 1 of example 3[1] coloring resin [2], The ten sections of the resin R-1 shown by each

were changed to the behenic acid behenyl which is higher-fatty-acid system ester, it added, and the coloring resin with which the 68.3 sections and black mix the 66.7 sections and red with the 62.4 sections, blue mixes them with the 62.4 sections enough, and the yellow of residual resin R-1 contains the wax of each color according to manufacture of the coloring resin of an example 1 [2] was manufactured.

[0069] [2] Manufacture of a coloring particle (electrophotography dry-developing agent) "the scattering cooling atomizing method"

The yellow obtained above [1], red, and blue and black coloring resin were heated at 150 degrees C, respectively, and the discharge head of the granulating machine used in the example 2 [1] was filled up. The electrical potential difference which drives a piezo-electric element was applied, and continuation regurgitation scattering was performed. The coloring particle containing the spherical homogeneous yellow to which the particle size whose mean particle diameter is about 7 micrometers, respectively was equal, red, and a blue and black wax was obtained. According to the conventional method, colloidal silica was added as a plasticizer, it mixed with the magnetic iron powder of a carrier, and the dry-developing agent was prepared.

[0070] The above-mentioned developer was made into the electrophotography dry-developing agent, the copying machine for negative electric charge 2 component full color developers copied, and respectively clear yellow, red, the blue and black image, and clear 4 color full color image were obtained.

[0071] Moreover, the coloring particle (electrophotography dry-developing agent) was manufactured using the resin R-2 to R-6 which replaced with the resin R-1 used in the example 1 [2] like the above, and was shown in Table 2. Respectively clear monochrome and 4 color full color image were obtained using these developers with the copying machine for negative electric charge 2 component full color developers.

[0072]

[Effect of the Invention] In manufacturing the dry-developing agent for electrophotography, Former, It pulverizes with pulverizers, such as a jet mill, Advancement of manufacture conditions [ as opposed to atomization of a dry-developing agent by highly-minute-izing of the copy image quality as which a manufacture machine is very expensive, and recently is required although the so-called crushing corning method which cuts coarse grain and fines with a classifier was in use ], It is becoming still more difficult to manufacture a target product cheaply efficiently by reduction in throughput, the fall of productivity, etc. moreover crushing [ indeterminate form developer /which was manufactured by the crushing granulation ] — it is granular and distribution of surface charge is also uneven A lot of residual fines with the inadequate engine performance as a developer were also generated, and were uneconomical.

[0073] However, according to the above this invention, coloring resin is atomized in a poor solvent or an insoluble medium in the state of melting, and the homogeneous coloring particle to which a configuration useful as an object for electrophotography for dry-developing agents and description were especially equal can be mass-produced by filtering and drying cooling solidification and if needed at economical and the rationalized production process, without making indispensable the various conventional pulverizing and a classification process. Moreover, they are an image recording ingredient, printing ink, and electrostatic powder coatings as coloring agents, such as coloring applications, such as various kinds of coloring applications, for example, an image recording ingredient, resin coloring, a coating, and printing ink, especially a dry-developing agent for electrophotography, and ink for ink jet printing, by preparing the coloring resin suitable for each application to a predetermined grain size, respectively, It is useful to manufacture of fluidized-bed-dip-coating powder coatings or a slurry paste coating.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-275272  
(P2002-275272A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>            | 識別記号                    | F I                            | テ-マ-ト* (参考)   |
|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|---|
| C 0 8 J 3/12                         | 1 0 1<br>C E R<br>C E Z | C 0 8 J 3/12                   | 1 0 1 2 H 0 0 5<br>C E R 2 H 0 8 6<br>C E Z 4 F 0 7 0 |
| B 4 1 M 5/00<br>G 0 3 G 9/087        |                         | B 4 1 M 5/00<br>C 0 8 L 101:00 | E   |
| 審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 11 頁) 最終頁に続く |                         |                                |   |

(21) 出願番号 特願2001-387356(P2001-387356)  
(22) 出願日 平成13年12月20日 (2001.12.20)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-2497(P2001-2497)  
(32) 優先日 平成13年1月10日 (2001.1.10)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002820  
大日精化工業株式会社  
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号  
(72) 発明者 中村 道徳  
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号  
大日精化工業株式会社内  
(72) 発明者 宝田 茂  
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号  
大日精化工業株式会社内  
(74) 代理人 100077698  
弁理士 吉田 勝広 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子状着色樹脂の製造方法、微粒子状着色樹脂および物品の着色方法

(57) 【要約】

【課題】 電子写真用現像剤、インキジェットプリンティング用インキなどの画像記録材料、印刷インキあるいは粉体塗料やスラリー塗料用の着色剤として有用な着色微粒子の提供。

【解決手段】 熱溶融性樹脂中に少なくとも色素が均一に分散または溶解してなる着色樹脂を溶融状態とする工程、該溶融状態の着色樹脂を該着色樹脂を溶解しない媒体中で液滴状微粒子とする工程、および該液滴状微粒子を冷却固化する工程を有することを特徴とする微粒子状着色樹脂の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱溶融性樹脂中に少なくとも色素が均一に分散または溶解してなる着色樹脂を溶融状態とする工程、該溶融状態の着色樹脂を該着色樹脂を溶解しない不溶性媒体中で液滴状微粒子とする工程、および該液滴状微粒子を冷却固化する工程を有することを特徴とする微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項2】 着色樹脂の溶融粘度が、80℃～180℃の温度で1～500Pa・sである請求項1に記載の微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項3】 着色樹脂の溶融粘度が、90℃～160℃の温度で1～100Pa・sである請求項1に記載の微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項4】 液滴状微粒子化工程における不溶性媒体の温度が80℃～200℃であり、冷却固化工程の温度が-10～20℃である請求項1に記載の微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項5】 液滴状微粒子化工程における不溶性媒体の温度が100℃～160℃であり、冷却固化工程の温度が0～10℃である請求項1に記載の微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項6】 溶融着色樹脂を、不溶性液媒体中にエマルジョン状に分散させる請求項1に記載の微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項7】 溶融着色樹脂を、不溶性液媒体中または気体中に吐出、飛散または噴霧させて微粒子状とする請求項1に記載の微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項8】 熱溶融性樹脂が、芳香族環または脂環式環を有するポリエステル樹脂、または芳香族環または脂環式環を有するエポキシ樹脂である請求項1に記載の微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項9】 ポリエステル樹脂のガラス転移点が50℃以上、かつ軟化点が100～150℃である請求項8に記載の微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項10】 ポリエステル樹脂の重量平均分子量1,000～50,000である請求項8に記載の微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項11】 エポキシ樹脂が、ビスフェノール類のポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、またはそれらのエステル誘導体である請求項8に記載の微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項12】 エポキシ樹脂の重量平均分子量が、1,000～50,000である請求項8に記載の微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項13】 色素が、黄色顔料：C、I、ピグメントイエロー128の27部とフタルイミドメチル化ジスアントラキノニールモノフェニルアミノ-s-トリアジン3部との混合物、赤色顔料：C、I、ピグメントレッド122の27部とフタルイミドメチル化ジメチルキナクリドン3部との混合物、青色顔料：C、I、ピグメン

トブルー15：3の27部とフタルイミドメチル化銅フタロシアニン3部との混合物、および黒色顔料：C、

I、ピグメントブラック6の27部とフタルイミドメチル化銅フタロシアニン3部との混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の微粒子状着色樹脂の製造方法。

【請求項14】 請求項1～13の何れか1項に記載の方法により製造されたことを特徴とする微粒子状着色樹脂。

10 【請求項15】 画像記録材料用、印刷材料用または塗料用である請求項14に記載の微粒子状着色樹脂。

【請求項16】 請求項15に記載の微粒子状着色樹脂を含む画像記録材料、印刷インキまたは塗料で物品を着色することを特徴とする物品の着色方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微粒子状着色樹脂の製造方法、微粒子状着色樹脂およびそれを用いた物品の着色方法に関し、さらに詳しくは大量生産のために合理化された製造工程によって、経済的に微粒子状着色樹脂を製造することができる方法、特に電子写真用現像剤、インキジェットプリンティング用インキなどの画像記録材料、印刷インキあるいは粉体塗料やスラリー塗料用の着色剤として有用な微粒子状着色樹脂の提供を目的とする。

【0002】

【従来技術】従来、電子写真用乾式現像剤（以下単に現像剤という場合がある）は、現像剤用樹脂と色素あるいはさらに荷電制御剤などの内添剤とを計量、混合および混練して、上記成分を樹脂中に溶解あるいは分散させて得られる着色樹脂を、クラッシャーなどで粗粉碎した後、ジェットミルなどの微粉碎機を使用して微粉碎し、風力分級機で粗粒および微粉をカットする、いわゆる破碎造粒法によって製造されている。

30 【0003】上記の製造方法において、樹脂の粉碎、各バッチ毎の材料の計量、タンブラーやヘンシルミキサーなどでの混合などの製造工程は、特開平11-49864号公報で、樹脂を押出成形機に供給し、色素類を自動計量装置を経由して押出成形機に供給し、押出成形機中に色素類と溶融状態の樹脂とを混練することにより改良し得ることが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した破碎造粒方法は、使用するジェットミルなどの微粉碎機や風力分級機などの製造機械が非常に高価であるという難点がある。また、現像剤は、オフィスオートメーション機器の普及により様々な環境で使用されるようになり、それらに対応してブロッキング防止対策など、現像剤の保存性向上のために、樹脂のガラス転移点の高温化、および画質の高精細化への要望から、現像剤の粒度

の微細化への移行などに対応して製造条件の変更や、より厳密な製造条件の管理が必要となってきた。

【0005】そのために必要成分の粉碎機への投入量のコントロール、製品の粒径を小さく、粒度分布の幅を狭くする必要から、生産性の低下をもたらすなど、目標とする製品を効率よく安価に製造することが困難になってきた。さらには、それらの製造条件が既存の設備に対応できない場合には、新規な製造機械への変更や導入も必要となるなど、経済的にも問題があった。また、破碎造粒法による現像剤の粒子は不定形な破碎粒状で、表面電荷の分布も不均一であり、懸濁重合法などによる球形状現像剤に比べ、現像剤としての性能が不充分である残留微粉も多く発生し、不経済であった。

【 0 0 0 6 】 本発明者らはかかる問題点が解決し、大量生産が可能で、経済的かつ合理的な方法で、形状が揃い、かつ性状が均質な微粒子状着色樹脂の製造方法を開発すべく鋭意検討を進めた結果、着色樹脂を溶融状態で不溶性媒体中で液滴状にし、引き続き液滴を冷却および固化することで、着色樹脂を微粒子化し、次いで濾過、洗浄および乾燥することにより、球状の微粒子状着色樹脂が得られることを見出した。また、この方法は、上記した従来の各種微粉碎および分級工程を必要とせずに、合理化された製造工程にて均質な球状の微粒子状着色樹脂（例えば、電子写真用乾式現像剤）を大量生産することができ、経済的にも優れていることを見い出した。本発明者らはかかる知見に基づき、微粒子状着色樹脂、特に電子写真用現像剤の提供を目的としてさらに検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。なお、本発明において「不溶性液媒体」または「不溶性媒体」とは、着色樹脂を実質的に溶解しない液体または気体を意味する。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、熱溶解性樹脂（バインダー樹脂）中に少なくとも色素が均一に分散または溶解してなる着色樹脂を溶解状態とする工程、該溶解状態の着色樹脂を該着色樹脂を溶解しない不溶性媒体中で液滴状微粒子とする工程、および該液滴状微粒子を冷却固化する工程を有することを特徴とする微粒子状着色樹脂（以下単に「着色微粒子」という場合もある）の製造方法、着色微粒子およびそれを用いた物品の着色方法を提供する。

{ 0 0 0 8 }

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明における着色樹脂は、従来公知の、特に画像記録材料あるいは粉体塗料やスラリー塗料用として使用されてきた樹脂と少なくとも色素とからなる。さらに詳しくは本発明における着色樹脂は、その樹脂が熱溶融性樹脂であり、これに色素あるいはさらに荷電制御剤、ワックス、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤などの内添剤を均一に分散または溶解

させてなる。以下では、色素または色素と内添剤などを色素類と総称する。

【０００９】本発明において着色樹脂を微粒子化する方法は、溶融状態の着色樹脂を、不溶性媒体中で液滴状微粒子となし、次いで冷却および固化させることが特徴であり、従来技術のような破碎工程や分級工程を必須としない微粒子化方法である。このような方法としては、例えば、次のような方法が挙げられる。

10 (1) 熔融状態の着色樹脂を不溶性液媒体中に、液滴状微粒子状にエマルジョン分散させた後、冷却して、熔融状態の着色微粒子を固化させる方法（以下「エマルジョン微粒子化法」と称する。）、(2) 熔融状態の着色樹脂を、冷却された不活性液媒体または気体中に吐出、飛散または噴霧させ、生成した微粒子状液滴を冷却固化する方法（以下「飛散冷却微粒子化法」と称する。）、および上記の各方法を組み合わせた方法などが挙げられる。

【0010】溶融した着色樹脂を液滴にする工程では、溶融着色樹脂をできるだけ低粘度にすることが必要であり、そのためには樹脂が分解しない範囲の温度でかつ樹脂の軟化温度よりさらに温度を高くして樹脂の結晶を完全に融解することが望ましく、また、冷却固化工程では生成した微粒子状液滴を融合させることなく、冷却および固化させるために、できるだけ低温に冷却することが望ましい。例えば、着色樹脂の液滴化工程では不溶性媒体の温度は凡そ80℃～200℃、好ましくは凡そ100℃～160℃とし、固化工程では凡そ-10℃～20℃、好ましくは凡そ0℃～10℃とする。

【0011】着色樹脂を液滴にする際には、生成した液滴の融合を防止するために、不溶性液媒体中にコロイダルシリカ、無機塩類、高分子保護コロイドなどを融合防止剤として添加することも好ましい。また、生成した着色微粒子を濾過、洗浄および乾燥するが、必要に応じて製造工程中で、粗大粒子や凝集した微粒子が生成した場合には、それらを砕くために破砕機や粉碎機などを使用したり、粗大粒子や微粉を自動篩機や分級機などを使用して分離および除去することも好ましい。上記の溶融した着色樹脂の液滴化、固化、破砕、分級などは以下に述べる方法にも共通に適用される。同様に、着色樹脂の溶融は常圧下であっても加圧下であってもよい。

【0012】上記の各方法で使用される不溶性液媒体は、着色樹脂を実質的に溶解しない貧溶媒または不溶性溶媒である。具体的には、液媒体で特に好ましい例としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのグリコール類、それらのモノおよびジアルキルエーテル、モノおよびジカルボン酸エステル、モノアルキルエーテルモノカルボン酸エステルなどの誘導体；グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン類；シリコーン

ンオイル類；ミネラルターベン、ケロシン、白灯油や「アイソパー」（エクソン化学社製）、「シェルスール」（シェルジャパン社製）、「ハイゾール」（日本石油化学社製）などの商品名の炭化水素系溶媒類；高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸トリグリセリド、植物油類；水；水-アルコール、水-ケトン、水-グリコールエーテルなどの水と水溶性有機溶媒との混合媒体などが挙げられる。一方、気体媒体としては常温の空気、水あるいは冷媒で冷却された空気、液体窒素あるいはドライアイスによる冷却気体を混入して冷却した空気などが挙げられる。

【0013】以下に上記の各方法を詳細に説明する。

（1）の「エマルジョン微粒子化法」としては次のような態様が挙げられる。

（a）不溶性液媒体中で熔融状態の着色樹脂を高速攪拌または衝撃力で液滴状微粒子状に分散させ、冷却および固化して微粒子化する方法。この方法では、強力なずり応力を与えて着色樹脂を破壊および分散させる。装置としては、高速攪拌乳化機、高圧衝突乳化機、耐圧高速攪拌機、押出機などの如く従来から使用されている乳化機が挙げられる。

【0014】これらの装置における攪拌羽根の回転数は、得られる着色微粒子に要求される粒径、着色樹脂の熔融粘度、不溶性液媒体の粘度などの状況によって変わり、一概に規定することはできないので、その都度予備検討が必要である。例えば、着色微粒子に要求される粒径が $7\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ である場合には、回転数は、凡そ6,000～20,000rpm、好ましくは凡そ7,000～15,000rpmを目安にして、光学顕微鏡や粒度分布測定器で、生成した着色微粒子の粒径を確認しながら分散処理を進めるのが好ましい。

【0015】（b）熔融状態の着色樹脂を、多孔質体の細孔を通じて不溶性媒体中に吐出させ、液滴状微粒子状に分散させ、冷却および固化する方法。この方法で使用する多孔質体としては、希望する粒径の微粒子を調製し得る開口部を有する各種の多孔質膜が使用される。多孔質膜の材質の物性、強度および化学的堅牢性としては、製造時、常圧または加圧での加熱条件下で変形したり、破損したりせず、また、使用される不溶性液媒体や熔融した着色樹脂に対しても化学的に安定で、不活性な材質であることが必要である。具体的には、多孔質ステンレス膜、多孔質真鍮膜、ステンレス製金網、真鍮製金網、多孔質ガラス膜、シラス多孔質ガラス、多孔質セラミックスなどが挙げられる。

【0016】多孔質膜の開口部の大きさは、特に制限されず、着色樹脂の熔融粘度、吐出速度や不溶性液媒体の粘度などに依存するが、着色樹脂の熔融物の液滴粒子は概して多孔質膜の開口部の口径より大きくなるので、着色微粒子に要求される粒径よりやや小さい開口部を有するものを使用する。例えば、開口部の大きさは、得られ

る着色微粒子の粒径の $1/2$ ～ $1/5$ 、好ましくは $1/3$ ～ $1/4$ 位の大きさである。得られる着色微粒子の平均粒径を $7\sim 10\mu\text{m}$ とすると、凡そ $1.5\sim 3\mu\text{m}$ の口径が望ましい。この際に上記の（a）の方法との併用で、多孔性ステンレス製円筒を回転翼の周りに備えた高速攪拌乳化機を使用する方法や、予め高速攪拌乳化機や高圧衝撃乳化機を使用して粗乳化分散しておいてもよい。

【0017】（c）熔融状態の着色樹脂中に、不溶性液媒体（水）を液滴状に分散した水相／油相型（W/O）の分散液を調製し、さらに不溶性液媒体（水）を供給することにより、水相／油相型の分散液を逆に転換して不溶性媒体（水）中に液滴状微粒子を分散させ、冷却および固化する方法。この方法では、先ず油中水滴（W/O）型エマルジョンを調製し、このエマルジョンにさらに水を供給して水中油滴（O/W）型エマルジョンにする。この方法に使用する装置としては、前記（a）における高速攪拌乳化機や押出機などが挙げられる。

【0018】前記（2）の「飛散冷却微粒子化法」としては次の態様が挙げられる。

（a）熱溶解式インキジェットプリンターのヘッドの吐出部に類似した吐出装置を使用し、熔融状態の着色樹脂を圧力、電気力、磁気力、あるいはガスの発生などの作用によりノズルから熔融樹脂を吐出して微細化した液滴を冷却した不溶性媒体中に吐出させ、固化して微粒子化する方法。この方法では、例えば、圧電素子の作用による脈動を利用したノズルヘッドを使用する。冷却した不溶性媒体としては空気、窒素ガス、ドライアイスからの冷却気体あるいは上記の不溶性液媒体などを使用する。

【0019】（b）噴霧冷却造粒装置に類似した製造装置を使用する方法。この方法では熔融状態の着色樹脂を、回転円板式や加圧ノズル式、二流体ノズル式などの噴射ノズルに供給し、直接にあるいはさらに高速回転するディスクに当てて液滴をさらに微細化して、冷却した不溶性媒体中に飛散または噴霧させて、液滴状微粒子を冷却および固化する。冷却した不溶性媒体としては、前記（a）と同様な冷却気体や不溶性液媒体が使用される。

【0020】上記（1）の「エマルジョン微粒子化法」および前記（2）の「飛散冷却微粒子化法」において、熔融状態の着色樹脂の粘度を下げるため、あるいは液滴を小さくすることを容易にするため、不溶性液媒体に相溶性を有する高沸点の溶剤を添加することもできる。該高沸点溶剤は着色樹脂を溶解する溶剤でもよいし、不溶性の溶剤でもよい。不溶性液媒体を使用することは前記（1）の方法では多段のエマルジョン化になる。

【0021】上記した各方法により得られた着色微粒子は、不溶性媒体中における着色樹脂の熔融液滴の表面張力の関係で、球状または楕円球状になり、粒径も事前の条件設定および工程上で制御できることから、比較的均

質が均一な形状を有する。従って本発明の方法で得られる着色微粒子は、電子写真用現像剤や粉体塗料などの用途において、その帯電性などの電気的性質や画像記録材料や塗料としての性質は、従来技術の破碎造粒した異形の微粒子を用いたものに比べて優れている。

【0022】本発明で使用する熱溶融性樹脂としては、従来から前記の如き各種用途で使用されている縮重合系樹脂、付加重合系樹脂およびそれらの混合物が使用される。特に炭化水素環を有する縮重合系樹脂は、その炭化水素環による結晶性により比較的低分子量であっても高いガラス転移点を示し、比較的低分子量であることから溶融粘度も低く、非常に好ましい樹脂である。

【0023】上記した高ガラス転移点と低溶融粘度を有する縮重合系樹脂としては、特にベンゼン環、ナフタレン環などの芳香族環やシクロヘキサン環などの脂環式環などの炭化水素環を有するポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などが好ましい樹脂として挙げられる。芳香族環または脂環式環を有するポリエステル樹脂は、それらの環を有するジオールおよび／またはそれらの環を有するジカルボン酸を主原料として得られるポリエステル樹脂である。

【0024】芳香族環または脂環式環を有するジオールとしては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類のアルキレン(C2～C4)オキサイド付加物、それらの水素添加物、p-キシレングリコール、ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。

【0025】また、芳香族環または脂環式環を有するジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、メチルナジック酸などおよびそれらの低級アルキルエステル、酸ハロゲン化物および酸無水物などが挙げられる。

【0026】これらの芳香族環または脂環式環を有するジオールとともに使用し得る脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などが挙げられ、芳香族環または脂環式環を有するジカルボン酸とともに使用し得る脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレン\*

キャピラリー：径(D) 1.0mm  
バレル：径 9.55mm  
滞留時間：3分間

【0031】キャピログラフ1Cにおける押出速度(ピストンスピード)とそれから導き出されたずり速度との

\* グリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどが挙げられる。

【0027】これらの芳香族環または脂環式環を有するポリエステル樹脂は、ガラス転移点が約50℃以上、特に好ましくは50～65℃、軟化点が約100～150℃、好ましくは100～130℃であり、溶融温度幅の狭いシャープ・メルト性の常温で固体の樹脂である。また、樹脂の好ましい重量平均分子量は、約1,000～50,000、好ましくは3,000～10,000である。

【0028】エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類のポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、それらのエステル誘導体などが挙げられる。エポキシ樹脂の好ましい重量平均分子量は、約1,000～50,000、好ましくは3,000～10,000である。

【0029】付加重合系樹脂としては、高ガラス転移点で、比較的低分子量の(共)重合体が挙げられる。例えば、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体などが挙げられる。これらの付加重合系樹脂としては、従来の乾式現像剤の製造において破碎-分級法に使用されている平均分子量の比較的低い共重合体を使用する。なお、付加重合系樹脂を使用した従来の球状の乾式現像剤としては、懸濁重合法を用いたいわゆる重合法トナーがあるが、懸濁重合法の特長から、付加重合系樹脂は分子量が高くなる。

【0030】上記した本発明の着色微粒子の製造方法においては、着色樹脂が溶融し、それぞれの微粒子化方法に適する溶融粘性状態、すなわち、溶融粘度を有することが大切である。着色樹脂およびそれに使用する樹脂の溶融粘度は、測定方法によって数値が異なることもあるが、本発明においては、キャピラリー中の熱溶融樹脂の流下によって溶融特性を測定する方法であるJIS K 7199「熱可塑性プラスチックのキャピラリーレオメーターによる流れ特性試験方法」に基づいて設計・製作された「キャピログラフ1C」(東洋精機製作所製)を使用し、下記の測定条件で測定した溶融粘度(Pa・s)である。

長さ(L) 10.0mm L/D=10

関係を表1に示した。

表 1 粘度計の押出速度とずり速度の関係

| 押出速度<br>(mm/min) | ずり速度<br>(sec <sup>-1</sup> ) | 押出速度<br>(mm/min) | ずり速度<br>(sec <sup>-1</sup> ) |
|------------------|------------------------------|------------------|------------------------------|
| 10               | 122                          | 100              | 1216                         |
| 20               | 243                          | 200              | 2432                         |
| 50               | 608                          | 500              | 6080                         |

【0032】本発明において、電子写真用乾式現像剤用 \* チレン換算の重量平均分子量 (Mw) および熱的性質  
に使用される樹脂の例としての熱溶解性ポリエステル樹脂 (ガラス転移点 Tg および融点 Tm) を表2に示した。  
脂 (R-1 ~ R-6) の単量体とGPC法によるポリス\*10 【0033】

表 2 樹脂の組成と性質

| 樹脂  | 樹脂の単量体成分        |                 | 樹脂の性質  |         |         |
|-----|-----------------|-----------------|--------|---------|---------|
|     | ジカルボン酸成分        | ジオール成分          | Mw (万) | Tg (°C) | Tm (°C) |
| R-1 | テレフタル酸          | BPA-EO          | 1.2    | 60      | 100     |
| R-2 | テレフタル酸          | BPA-PO          | 0.6    | 55      | 100     |
| R-3 | テレフタル酸<br>/フマル酸 | BPA-PO          | 1.3    | 48      | 92      |
| R-4 | テレフタル酸          | BPA-EO<br>/CHDM | 1.4    | 64      | 108     |
| R-5 | フマル酸            | BPA-PO          | 2.5    | 55      | 104     |
| R-6 | テレフタル酸          | BPA-PO          | 2.7    | 64      | 115     |

【0034】(注)

BPA-EO: ビスフェノールA-エチレンオキシド付  
加物BPA-PO: ビスフェノールA-プロピレンオキシド  
付加物

CHDM: シクロヘキサンジメタノール

Mw: 重量平均分子量

\* Tg: 示差走査熱量測定装置で測定したガラス転移点

Tm: 示差走査熱量測定装置で測定した融点

【0035】樹脂の組成および樹脂物性と熔融温度との  
関係を見るために、上記の熱溶解性ポリエステル樹脂  
(R-1 ~ R-6) の120°C ~ 160°Cでの熔融粘度  
の測定し、結果を下記表3に示した。

\* 【0036】

表 3 樹脂の熔融温度と熔融粘度の関係

| 樹脂  | 押出速度<br>(mm/min) | 溶 融 温 度 (°C)   |     |     |     |     |
|-----|------------------|----------------|-----|-----|-----|-----|
|     |                  | 120            | 130 | 140 | 150 | 160 |
|     |                  | 溶 融 粘 度 (Pa·s) |     |     |     |     |
| R-1 | 20               | 153            | 20  | 7   | 4   | 5   |
| R-2 | 50               | 2              | 2   | —   | —   | —   |
| R-3 | 20               | 20             | 40  | —   | 3   | —   |
| R-4 | 10               | 21             | 21  | 21  | 15  | 4   |
| R-5 | 50               | 186            | 77  | 35  | 7   | 4   |
| R-6 | 10               | 322            | 160 | 40  | 8   | 6   |

【0037】上記の測定データから、樹脂の熔融粘度に  
最も大きく影響するのは温度条件であり、熔融温度の下  
限に近い低い温度では熔融物は高粘度であるとともに異  
常な粘性を示し、正常な熔融粘度を与えるにはそれより  
高い温度が必要である。温度を上げるに従い熔融粘度は  
著しく低下しかつ安定してくる。

【0038】分子量による樹脂の性状や物性などの影響  
をみると、平均分子量の低い樹脂は低い温度で熔融す  
る。軟化点の低い樹脂は、より低い温度で粘度が低く安  
定化する。高い温度ではガラス転移点が粘度に大きく影

響している。ガラス転移点の高い樹脂は、熔融粘度を下  
げるのにより高い温度が必要である。

【0039】また、着色樹脂の熔融粘度は、樹脂のその  
温度における熔融粘度に大きく依存するが、添加される  
顔料や荷電制御剤などによっても影響され、着色樹脂と  
との数値が異なる。従って着色樹脂を微粒子化するに当  
たっては、着色樹脂を調製し、例えば、上記した「キャ  
ピログラフ1C」によって熔融温度と押出速度を変化さ  
せて熔融粘度を測定する。熔融粘度は微粒子化方法によ  
っても異なり、一概に規定することはできないが、熔融

粘度としては凡そ $1 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の粘度範囲に入るような温度を決め、その温度条件で溶融した着色樹脂を上記した方法に従って微粒子化することが好ましい。温度条件としては、例えば、凡そ $80^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $90^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ である。

【0040】着色樹脂は、上記した樹脂に色素類を添加することによって製造されるが、製造方法は特に限定されない。例えば、特開平11-49864号公報で提案されている、樹脂を押出成形機に供給し、一方、色素類

を自動計量装置を経由して押出成形機に供給し、押出成形機中にて色素類と溶融状態の樹脂とを混練する製造方法が挙げられる。

【0041】また、樹脂が、特にポリエステル樹脂などの縮合重合反応による樹脂の場合には、例えば、特開平11-46894号公報で提案されているような合理化された製造方法を用いることができる。この方法では、樹脂合成の各段階、すなわち、原料成分中に、重合反応中の樹脂中に、重合終了後の溶融状態にある樹脂中に、または反応釜から取り出した溶融状態の樹脂中に色素類

を溶解または分散させる。重合反応が途中の場合にはさらに反応を進めて重合を完結させる。これらの方法で得られる着色樹脂は、引き続き前記したような方法により不溶性媒体中で微粒子化することができる。

【0042】本発明における着色微粒子の製造方法としては、特に、縮合重合反応後のポリエステル樹脂を溶融状態のままで、または微粉状態で自動計量装置を経由して押出成形機に供給し、色素類を自動計量装置を経由して押出成形機に供給して色素類などを樹脂中に内添させる方法が好ましい。引き続き、得られた着色樹脂を前記の不溶性媒体中で微粒子化することが、製造工程上最も合理的かつ経済的である。

【0043】本発明に使用する色素類は、色素以外に荷電制御剤、強磁性材料、ワックス類、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤などの内添剤を含む。これらの種類および使用量は特に限定されない。色素としては有彩色または黒色の油性染料、分散性染料、有機顔料、カーボンブラック顔料および無機顔料、微細強磁性材料、白色の有機顔料および無機顔料から選ばれた色素が挙げられる。例えば、アゾ顔料、高分子量アゾ顔料、アゾメチン基を含むアゾ顔料、アゾメチン顔料、アンスラキノン顔料、フタロシアニン顔料、ベリノン・ベリレン顔料、インジゴ・チオインジゴ顔料、ジオキサジン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、ジケトピロロピロール顔料、キノフタロン顔料、金属錯体顔料、アニリンブラック系などの有機顔料、酸化鉄顔料、複合酸化物顔料、酸化チタン顔料などの無機顔料などが挙げられる。

【0044】また、電子写真現像剤における内添剤の荷電制御剤としては、例えば、サリチル酸金属錯体、アゾ

染料金属錯体、カチオン化合物などが挙げられる。また、強磁性材料としては、例えば、黒色や茶色あるいは赤褐色の磁性酸化鉄および磁性金属などから選ばれた従来公知の微細強磁性材料が挙げられる。ワックス類としては、高級脂肪酸エステル系のバルミチン酸ステアリル、ステアリン酸ステアリル、ベヘニン酸ベヘニル、ステアリン酸ベヘニル、ベヘニン酸ステアリル、ヒドロキシステアリン酸グリセライドなど；パラフィンワックス類；ポリエチレンオリゴマー、エチレン共重合体オリゴマー、ポリプロピレンオリゴマーなどの従来公知のワックス類が挙げられる。また、粉体塗料などの用途において使用される内添剤としては、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤および流動化剤などが挙げられる。

【0045】また、前記着色樹脂が乾式現像剤の製造に使用される場合には、色素などとともに必要により帯電制御剤、流動化剤、ワックス類および／または強磁性材料が添加される。樹脂中における色素や荷電制御剤などの内添剤などの含有率は、従来公知の現像剤の場合と同様である。例えば、色素などが顔料である場合には、顔料の含有率は樹脂の約 $1 \sim 20$ 重量%、好ましくは約 $2 \sim 8$ 重量%であり、また、荷電制御剤の含有率は樹脂の約 $1 \sim 10$ 重量%、好ましくは約 $2 \sim 6$ 重量%であり、ワックス類の含有率は樹脂の約 $3 \sim 20$ %、好ましくは約 $5 \sim 15$ %である。

【0046】また、上記の如く樹脂中に添加される色素あるいはさらに荷電制御剤などの内添剤は高濃度品（マスターバッチ）として使用できる。例えば、前記ポリエステル樹脂または該樹脂と容易に相溶する樹脂中に微細に溶解または分散させたマスターバッチ、すなわち、高濃度顔料樹脂組成物または高濃度荷電制御剤樹脂組成物の形で使用する方法も非常に好ましい。マスターバッチ中の色素類の含有率は約 $10 \sim 70$ 重量%、好ましくは約 $20 \sim 50$ 重量%である。

【0047】また、本発明で使用する樹脂の溶融粘度が低いことにより、着色微粒子を用いて得られた乾式現像剤あるいは粉体塗料などが、紙、フィルム、鉄、アルミニウム、マグネシウムなどの金属板や成形物などの基材に画像や塗膜を形成した時に、優れた定着性、優れた発色性、鮮明性、塗膜の平滑性などの優れた性質を発揮する。

【0048】本発明の着色微粒子は、着色微粒子を使用する従来公知の着色用途において有用であり、上記したように電子写真用乾式現像剤、インキジェットプリンティング用インキなどの画像記録材料、印刷インキ、静電粉体塗料、流動浸漬粉体塗料やスラリーペースト塗料などの着色剤として、それぞれを用いた画像記録、印刷、塗装などの方法による物品の着色に使用される。

【0049】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、文中の「部」または「%」とあるのは重量基



準である。

# 【0050】実施例1

〔1〕顔料および荷電制御剤の高濃度品（マスターバッチ）の製造

下記の方法で得られたポリエステル樹脂（樹脂R-1）の微粒子70部と、下記に示す顔料、顔料誘導体あるいは荷電制御剤を高速混合機にて予備混合後、二軸押出機により充分混練し、冷却および粗砕して、それぞれ顔料および荷電制御剤のマスターバッチを調製した。

【0051】上記で使用した樹脂R-1は、テレフタル酸とビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物（ヒドロキシル価：321）とを等モル比で、縮合触媒としてテトラブチルチタネートを用いて縮合重合反応を行って得たビスフェノール型ポリエステル樹脂であり、樹脂の性質は前記表2に、また、各熔融温度における樹脂の熔融粘度は前記表3に示した。

【0052】なお、上記で使用した顔料および顔料誘導体あるいは荷電制御剤は次の通りである。

・黄色顔料：C. I. ピグメントイエロー128の27部とフタルイミドメチル化ジスアントラキノニールモノフェニルアミノ-s-トリアジン3部との混合物。

・赤色顔料：C. I. ピグメントレッド122の27部とフタルイミドメチル化ジメチルキナクリドン3部との\*

\* 混合物。

・青色顔料：C. I. ピグメントブルー15：3の27部とフタルイミドメチル化銅フタロシアニン3部との混合物。

・黒色顔料：C. I. ピグメントブラック6の27部とフタルイミドメチル化銅フタロシアニン3部との混合物。

・荷電制御剤：クロム錯塩系負荷電制御剤30部。

# 【0053】〔2〕着色樹脂の製造

二軸押出成形機の自動計量装置における樹脂の供給量、および該押出成形機のシリンダーの途中に設けたサイドフィーダーの自動計量装置への前記マスターバッチの供給量を、下記表4に示す割合になるように予め調節しておく。二軸押出成形機のホッパーにポリエステル樹脂（樹脂R-1）を自動計量装置を通じて供給し、上記の自動計量装置により、上記のマスターバッチの粉碎品をそれぞれ自動定量供給して押出成形機のシリンダー中に注入添加し、これらの粉碎品を押出機内において熔融状態のポリエステル樹脂と混練した。次いで各着色樹脂を薄膜状にして取り出し、冷却した後フレック状に粗砕した。

# 【0054】

表 4 着色樹脂製造の配合処方

| 配 合 処 方 (部)  | 着色樹脂 |      |      |      |
|--------------|------|------|------|------|
|              | 黄色   | 赤色   | 青色   | 黒色   |
| 樹脂R-1        | 76.7 | 72.4 | 78.3 | 72.4 |
| 黄色マスターバッチ    | 14.0 | —    | —    | —    |
| 赤色マスターバッチ    | —    | 18.3 | —    | —    |
| 青色マスターバッチ    | —    | —    | 12.4 | —    |
| 黒色マスターバッチ    | —    | —    | —    | 18.3 |
| 荷電制御剤マスターバッチ | 9.3  | 9.3  | 9.3  | 9.3  |
| 現像剤で現像した色    | 黄色   | 赤色   | 青色   | 黒色   |

【0055】得られた黄色、赤色、青色、および黒色の各着色樹脂の熔融粘度を下記表5に示した。表中の押出速度は粘度計（キャピログラフ1C）の押出速度であ

る。130℃では熔融粘度が低くなりきらず、ほぼ140℃～150℃でそれぞれ安定した低粘度を示した。

# 【0056】

表 5 着色樹脂の熔融温度と熔融粘度の関係

| 着色樹脂 | 押出速度<br>(mm/min) | 溶 融 粘 度 (Pa・s) |      |      |
|------|------------------|----------------|------|------|
|      |                  | 130℃           | 140℃ | 150℃ |
| 黄色樹脂 | 50               | 85             | 40   | 19   |
|      | 100              | 77             | 37   | 18   |
|      | 200              | 69             | 33   | 17   |
|      | 500              | 53             | 28   | 15   |
| 赤色樹脂 | 50               | 98             | 41   | —    |
|      | 100              | 87             | 39   | —    |
|      | 200              | 77             | 37   | —    |
|      | 500              | 57             | 31   | —    |
| 青色樹脂 | 50               | 80             | 36   | —    |
|      | 100              | 73             | 34   | —    |
|      | 200              | 66             | 31   | —    |
|      | 500              | 51             | 26   | —    |
| 黒色樹脂 | 50               | 123            | 53   | 37   |
|      | 100              | 239            | 55   | 34   |
|      | 200              | 92             | 49   | 30   |
|      | 500              | 67             | —    | —    |

【0057】〔3〕着色微粒子（電子写真乾式現像剤）の製造（「エマルジョン微粒子化法」）

（1）青色電子写真乾式現像剤

着色樹脂を微粒子化するための不溶性液媒体としてエチレングリコールを選定し、また、表5に示した着色樹脂の各熔融温度における熔融粘度の測定結果から液媒体であるエチレングリコールの温度を150℃に設定した。加熱装置および攪拌機を装着したステンレス容器中にエチレングリコール300部と20％シリカのエチレングリコール分散液100部を仕込み、攪拌および分散させた。

【0058】そこへ、上記で得られた青色樹脂フレーク500部を添加し、攪拌、分散後、凡そ150℃に加熱して着色樹脂フレークを熔融させた。一方、加熱装置および高速攪拌機を装着したステンレス容器にエチレングリコール100部と20％シリカのエチレングリコール分散液100部を入れ、150℃に加熱し、外浴とした。

【0059】上記で準備した熔融青色樹脂のエチレングリコール分散液を、加圧下に平均口径が2.7μmのガラス質多孔質プレートを通して高速攪拌下の外浴に注入した。上記多孔質プレートにより熔融青色樹脂は液滴状の微粒子となって外浴に分散した。外浴の高速攪拌を続けながら、適宜、微粒子化の状態を顕微鏡で観察し、殆どどの微粒子の粒径が5～10μmになったことを確認した後、外浴を冷却した。室温まで温度が低下した

後、固化した青色微粒子を濾別および充分水洗し、乾燥して平均粒径が凡そ8μmの球状の均質な本発明の青色微粒子を得た。

【0060】この微粒子に、常法に従って流動化剤としてコロイダルシリカを添加し、キャリアの磁性鉄粉と混合し、青色電子写真乾式現像剤を得た。これを用い、負荷電二成分カラー現像用複写機にて複写を行ったところ、鮮明な青色画像が得られた。

【0061】（2）赤色、黄色、および黒色電子写真乾式現像剤

上記の青色樹脂の微粒子化法に準じて赤色、黄色、および黒色樹脂の球状の均質な微粒子を得た。上記と同様にしてこれらの色の電子写真乾式現像剤を作製し、これらのそれぞれを用い、負荷電二成分カラー現像用複写機にて複写を行ったところ、鮮明な赤色、黄色および黒色の画像が得られた。

【0062】次いで、（1）で得られた青色電子写真乾式現像剤および上記の赤色、黄色、および黒色の電子写真乾式現像剤を用いて負荷電二成分フルカラー現像用複写機にて複写を行ったところ、鮮明な4色フルカラー画像が得られた。

【0063】前記表4の配合処方の樹脂R-1を表2に示した樹脂R-2～R-6に代えて上記の〔1〕～

〔3〕と同様にして4色の着色微粒子を用いた電子写真乾式現像剤を作製し、上記と同様にしてフルカラー複写を行ったところ、鮮明な4色フルカラー画像が得られ



た。

#### 【0064】実施例2

【1】着色微粒子（電子写真乾式現像剤）の製造（「飛散冷却微粒子化法」）

熱溶解インキジェットプリンターのヘッドの吐出部に類似させて圧電素子を用いたオンデマンド型の加熱吐出ヘッドを搭載した熔融樹脂吐出型微粒子造粒機を準備した。加熱吐出ヘッドの吐出温度を150℃になるように設定し、また、吐出される着色微粒子に対して冷却媒体として5℃に冷却した冷風を対流させるように準備した。

【0065】実施例1【2】で得られた黄色、赤色、青色および黒色の着色樹脂をそれぞれ150℃に加熱し、上記の造粒機の吐出ヘッドに充填した。ピエゾ素子を駆動する電圧をかけ、連続吐出飛散を行った。それぞれ平均粒径がおおよそ7μmの粒径の揃った球状の均質な黄色、赤色、青色および黒色の着色微粒子を得た。常法に従って流動化剤としてコロイダルシリカを添加し、キャリアの磁性鉄粉と混合し、乾式現像剤を調製した。

【0066】上記現像剤を電子写真乾式現像剤とし、負荷電二成分フルカラー現像剤用複写機にて複写し、それぞれ鮮明な黄色、赤色、青色および黒色の画像および鮮明な4色フルカラー画像を得た。

【0067】また、上記と同様にして、実施例1【2】で使用した樹脂R-1に替えて表2に示した樹脂R-2～R-6を用いて着色微粒子（電子写真乾式現像剤）を製造した。これらの現像剤を用いて負荷電二成分フルカラー現像剤用複写機にてそれぞれ鮮明な単色および4色フルカラー画像を得た。

#### 【0068】実施例3

##### 【1】着色樹脂の製造

実施例1【2】の表4で示した着色樹脂製造の各色の配合処方において、それぞれで示した樹脂R-1の10部を高級脂肪酸系エステルであるベヘニン酸ベヘニルに替えて添加し、残余の樹脂R-1の、黄色は66.7部、赤色は62.4部、青色は68.3部および黒色は62.4部と充分混合し、実施例1【2】の着色樹脂の製造に準じて各色のワックスを含む着色樹脂を製造した。

【0069】【2】着色微粒子（電子写真乾式現像剤）の製造（「飛散冷却微粒子化法」）

上記【1】で得られた黄色、赤色、青色および黒色の着色樹脂をそれぞれ150℃に加熱し、実施例2【1】で使用した造粒機の吐出ヘッドに充填した。ピエゾ素子を\*

\* 駆動する電圧をかけ、連続吐出飛散を行った。それぞれ平均粒径が凡そ7μmの粒径の揃った球状の均質な黄色、赤色、青色および黒色のワックスを含む着色微粒子を得た。常法に従って流動化剤としてコロイダルシリカを添加し、キャリアの磁性鉄粉と混合し、乾式現像剤を調製した。

【0070】上記現像剤を電子写真乾式現像剤とし、負荷電二成分フルカラー現像剤用複写機にて複写し、それぞれ鮮明な黄色、赤色、青色および黒色の画像および鮮明な4色フルカラー画像を得た。

【0071】また、上記と同様にして、実施例1【2】で使用した樹脂R-1に替えて表2に示した樹脂R-2～R-6を用いて着色微粒子（電子写真乾式現像剤）を製造した。これらの現像剤を用いて負荷電二成分フルカラー現像剤用複写機にてそれぞれ鮮明な単色および4色フルカラー画像を得た。

#### 【0072】

【発明の効果】電子写真用乾式現像剤を製造するにあたって、従来は、ジェットミルなどの微粉碎機により微粉碎し、分級機で粗粒および微粉をカットする、いわゆる破碎造粒法が主流であったが、製造機械が非常に高価であり、また、最近の要求される複写画質の高精細化によって、乾式現像剤の微粒子化に対する製造条件の高度化、処理量の減少、生産性の低下などにより目標の製品を効率よく安価に製造することは益々困難になってきた。また、破碎造粒により製造された現像剤は、不定形な破碎粒状であり、表面電荷の分布も不均一であり、現像剤としての性能が不十分な残留微粉も多く発生し、不経済であった。

【0073】ところが、以上の本発明によれば、着色樹脂を熔融状態で貧溶媒または不溶性媒体中で微粒子化し、冷却固化、必要に応じて濾過および乾燥することにより、従来の各種微粉碎および分級工程を必須とせず、特に電子写真用乾式現像剤用として有用な形状および性状の揃った均質な着色微粒子を経済的かつ合理化された製造工程にて大量生産することができる。また、それぞれの用途に合った着色樹脂をそれぞれ所定の粒度に調製することによって、各種の着色用途、例えば、画像記録材料、樹脂着色、塗料、印刷インキなどの着色用途、特に電子写真用乾式現像剤、インキジェットプリンティング用インキなどの着色剤として画像記録材料、印刷インキ、静電粉体塗料、流動浸漬粉体塗料やスラリーペースト塗料の製造に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード（参考）

G 0 3 G 9/09

G 0 3 G 9/08

3 8 1

// C 0 8 L 101:00

3 3 1

333

361

(72)発明者 嶋中 博之  
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号  
大日精化工業株式会社内

(72)発明者 大島 耕太郎  
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号  
大日精化工業株式会社内

(72)発明者 土田 真也  
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号  
大日精化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA21 AB03 AB05  
CA07 CA08 CA21 EA03 EA06  
2H086 BA55 BA59 BA60  
4F070 AA46 AA47 AB22 AB23 AB24  
AC31 AE04 DA12 DB02 DC13